

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-286861

(43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 09-040092

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1997

(72)Inventor : MIYAHARA MICHITOSHI

SATO HIROYUKI

SATAKE YOSHIKATSU

(30)Priority

Priority number : 08 58316 Priority date : 21.02.1996 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an improved process for producing a polyarylene sulfide wherein hydrogen sulfide vaporized in the water removal step is recovered and the recovered hydrogen sulfide is used again in the polymerization reaction, a process for efficiently producing a polyarylene sulfide having a lowly fluctuating melt viscosity and a stable quality, and a process for producing an inexpensive polyarylene sulfide.

SOLUTION: A polyarylene sulfide is produced through the water removal step where a mixture containing an organic amide solvent (a), an alkali metal sulfide and water is dehydrated by heating to adjust the water content of the mixture and the polymerization step where the alkali metal sulfide is reacted with a dihaloaromatic compound in solvent (a). Hydrogen sulfide evaporated in the water removal step is recovered by being absorbed by solvent (b) outside the system where the water removal step is performed, and the recovered hydrogen sulfide is used again in the polymerization reaction.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286861

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 75/02	NTX		C 0 8 G 75/02	NTX

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平9-40092	(71) 出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22) 出願日	平成9年(1997)2月8日	(72) 発明者	宮原 道寿 福島県いわき市錦町原田154-1
(31) 優先権主張番号	特願平8-58316	(72) 発明者	佐藤 浩幸 福島県いわき市小名浜君ヶ塚町12-6
(32) 優先日	平8(1996)2月21日	(72) 発明者	佐竹 義克 福島県いわき市中岡町1丁目1-15
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 脱水工程で揮散する硫化水素を回収し、重合反応に再利用するポリアリーレンスルフィドの改善された製造方法、熔融粘度の変動が少なく、品質の安定したポリアリーレンスルフィドを効率的に製造する方法、及び安価なポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供すること。

【解決手段】 有機アミド溶媒 (a)、アルカリ金属硫化物、及び水分を含む混合物を加熱脱水して水分量を調節する脱水工程の後、有機アミド溶媒 (a) 中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを重合反応させる重合工程によりポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、脱水工程中に揮散する硫化水素を、脱水工程が行われている系外で、有機アミド溶媒 (b) に吸収させて回収し、回収した硫化水素をアルカリ金属硫化物の原料として重合反応に再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機アミド溶媒（a）、アルカリ金属硫化物、及び水分を含む混合物を加熱脱水して水分量を調節する脱水工程の後、有機アミド溶媒（a）中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを重合反応させる重合工程によりポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、脱水工程中に揮散する硫化水素を、脱水工程が行われている系外で、有機アミド溶媒（b）に吸収させて回収し、回収した硫化水素をアルカリ金属硫化物の原料として重合反応に再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項 2】 前記ポリアリーレンスルフィドが、ポリフェニレンスルフィドである請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 前記有機アミド溶媒（b）が、N-アルキルピロリドン化合物、N-シクロアルキルピロリドン化合物、N-アルキルカプロラクタム化合物、及び N、N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造方法に関し、さらに詳しくは、予め脱水工程により水分量を調節した後、有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、脱水工程で揮散する硫化水素を回収し、再利用することにより、硫化水素の揮散に伴う諸問題を解決し、かつ、溶融粘度の変動が少なく品質の安定したポリアリーレンスルフィドを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアリーレンスルフィド（以下、PAS と略記）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的強度、電気特性、寸法安定性などに優れたエンジニアリングプラスチックである。PAS は、押出成形、射出成形、圧縮成形等の一般的溶融加工法により、各種成形品、フィルム、シート、繊維等に成形可能であるため、電気・電子機器、自動車機器等の広範な分野において汎用されている。

【0003】 PAS の代表的な製造方法としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させる方法が知られている（特公昭 45-3368 号公報など）。PAS 製造の初期の段階では、低重合度のポリマーを製造した後、空気存在下で加熱し、部分的に酸化架橋を行うことにより高分子量化したものしか得ることができなかった。その後、製造方法に種々の改良が加えられ、重合反応により高分子量化した PAS を得る方法が開発されている。例えば、各種の重合助剤の存在下で重合反応を行う方法（特公昭 52-12240 号公

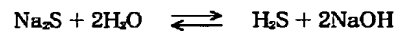
報）、特定の共存水分量と反応温度の制御下で重合反応を行う方法（特公昭 63-33775 号公報）等が提案されており、これらの方法によって、直鎖状で高分子量の PAS を得ることが可能となった。

【0004】 これらの PAS の製造方法において、安定した品質の PAS を得るには、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とのモル比、共存水分量、重合温度、重合時間等の重合条件を厳密に制御することが必要である。例えば、重合反応系において、共存水分量が過小であると生成 PAS の分解等の好ましくない反応が起こりやすく、逆に、過大であると重合速度が著しく遅くなったり、好ましくない副反応が起こる。一方、原料のアルカリ金属硫化物としては、通常、多量の結晶水を含有している水和物が使用されている。また、アルカリ金属硫化物は、有機アミド溶媒中で、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物を *in situ* で反応させて生成させることがあるが、この場合、水が副生する。さらに、これらの原料は、水溶液として反応系に添加される場合がある。したがって、これらの水分が多量に重合反応系に存在することになる。

【0005】 そこで、一般に、PAS の製造に際し、重合反応に先立って、有機アミド溶媒とアルカリ金属硫化物とを含む混合物を加熱脱水して重合反応系の水分量を調節するための脱水工程が必要となる。脱水工程は、通常、重合反応溶媒である有機アミド溶媒の存在下で操作され、蒸留により水を系外へ排出し、水分量がアルカリ金属硫化物 1 モル当たり、通常、0.3～5 モル程度になるまで行われる。脱水工程で水分量が少なくなり過ぎた場合には、重合反応に先立って、水を添加して水分量を所望の範囲に調節する。共存水分量を調節した後、反応系にジハロ芳香族化合物を仕込んで、加熱することにより重縮合反応を行う。ところで、上記脱水工程において、有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物と水とが反応して、硫化水素（ $H_2S$ ）が次式に示される反応により平衡的に解離して揮散する。

## 【0006】

## 【化 1】



脱水工程において、加熱により水を蒸留して除去する際に、水は、通常、有機アミド溶媒との共沸混合物として系外に排出されるか、あるいは蒸留により有機アミド溶媒と水が分離され、水のみが排出されるが、同時に、生成した硫化水素も揮散して系外に排出される。脱水工程における硫化水素の揮散は、PAS の工業的製法において、以下のような問題点を引き起こす。

【0007】 第一には、硫化水素の揮散によりアルカリ金属硫化物の実質的な量比が変動するため、製品ポリマーのロットごとの溶融粘度（重合度に相応）が変動するという問題があった。一般に、原料（特にアルカリ金属硫化物及び／またはアルカリ金属水硫化物）の切替、P

A S のグレード変更に伴う原料組成の変動、あるいは加熱脱水速度の変更に伴う揮散硫化水素量の変動などにより、生成ポリマーのロットごとの品質に変動が生じる。さらに、同一原料を用い、かつ、実質的に同一条件で製造しても、脱水工程で揮散する硫化水素の量が変動するため、生成ポリマーのロット間にバラつきを生じる。

【0008】第二には、硫化水素の揮散によって、高重合度 P A S の安定的な製造が困難になるという問題があった。アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との重合反応様式は、2成分の重縮合反応であるため、高重合度の P A S を得るには、一般に、これら両成分の割合をできる限り 1 : 1 (モル比) に近づけることが望ましい。そこで、脱水工程で揮散する硫化水素の量を予測して仕込みアルカリ金属硫化物及び／またはアルカリ金属水硫化物の量を調整しているが、硫化水素の揮散量の変動幅が大きく、両成分の正確な反応モル比を制御することは困難である。もし、実際に揮散した硫化水素の量が予測量より少なかった場合、ジハロ芳香族化合物に対するアルカリ金属硫化物のモル比が過剰になると、急激な分解反応等の望ましくない副反応等が生じやすくなる。したがって、高重合度の P A S を安定的に製造するには、揮散する硫化水素量の厳密な制御と測定が不可欠となっている。しかし、脱水工程での硫化水素の揮散により、目標溶融粘度の達成と溶融粘度のバラつきの低減は、困難であった。

【0009】第三には、脱水工程で揮散する硫化水素は、有毒物質であり、しかもガスとして大気中に揮散する環境汚染物質である。しかし、硫化水素の処理には特別の設備が必要であり、経済的な負担が大きくなる。第四には、脱水工程で硫化水素が揮散すると、原料であるアルカリ金属硫化物及び／またはアルカリ金属水硫化物がロスするという問題があった。脱水工程では、通常、硫化水素の揮散によりこれら原料の硫黄分が 2 ~ 5 % の割合でロスする。このロスした硫黄分 (すなわち、硫化水素) を重合反応系にリサイクルするなどして、再利用できれば、原料の節約になるとともに、揮散硫化水素の処理設備が不必要になり、製品 P A S のコスト低減や環境汚染防止につながる。

【0010】従来、脱水工程における硫化水素の揮散に伴う諸問題を解決するために、幾つかの提案がなされている。例えば、(1) 脱水工程で揮散する硫化水素を定量して、反応系内に存在する硫黄源の量を精度良く求める方法 (特公昭 63-33775 号公報の実施例に記載)、(2) 揮散する硫化水素をアルカリ金属水酸化物の水溶液に吸収させ、次バッチの脱水工程及び／または重合工程にリサイクルして再利用する方法 (特開平 2-160833 号公報) などが提案されている。

【0011】しかし、(1) の方法によれば、重合工程におけるアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とのモル比を精度良く合わせることは可能であるが、脱水工

程で揮散する硫化水素の定量のために特別の専用装置の導入が必要であり、しかも分析時間のロスが生じる。また、揮散した硫化水素の処理には、その無害化と無害化物の処理の問題が依然として残る。(2) の方法は、回収した硫化水素の水溶液を次のバッチの脱水工程にリサイクルする場合、脱水すべき水分量が増加するため、エネルギーロスが大きいの。回収した硫化水素の水溶液を次のバッチの重合工程にリサイクルする場合は、前述した水が多く共存する系での重合反応に伴う問題が起こる。そして、バッチごとの揮散硫化水素量の変動に伴う生成 P A S の溶融粘度変動の安定化に関して、更なる改善が求められている。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、脱水工程で揮散する硫化水素を回収し、重合反応に再利用するポリアリーレンスルフィドの改善された製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、脱水工程で揮散する硫化水素を回収し、重合反応に再利用することにより、溶融粘度の変動が少なく、品質の安定したポリアリーレンスルフィドを効率的に製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、安価なポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供することにある。

【0013】本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、P A S 製造の脱水工程で生成し、揮散する硫化水素を、脱水工程が行われている系外で有機アミド溶媒に吸収させて回収する方法に想到した。この方法によれば、脱水工程で揮散する硫化水素を有機アミド溶媒に効率よく吸収させて回収することができる。硫化水素を吸収した有機アミド溶媒溶液は、そのまま重合反応に再利用することができるため、硫化水素をアルカリ金属水酸化物の水溶液に吸収させる従来法に比べて、脱水工程の負荷を増大させることがない。回収した硫化水素を重合反応系にリサイクルして再利用すれば、溶融粘度等の品質の安定した P A S を効率的に得ることができる。回収した硫化水素の再利用により、原料のアルカリ金属硫化物やアルカリ金属水硫化物などの脱水工程におけるロスを大幅に低減することができ、P A S の安価な製造が可能となる。本発明は、これらの知見に基づいて完成に至ったものである。

#### 【0014】

【問題を解決するための手段】本発明によれば、有機アミド溶媒 (a)、アルカリ金属硫化物、及び水分を含む混合物を加熱脱水して水分量を調節する脱水工程の後、有機アミド溶媒 (a) 中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを重合反応させる重合工程によりポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、脱水工程中に揮散する硫化水素を、脱水工程が行われている系外で、有機アミド溶媒 (b) に吸収させて回収し、回収した硫化水素をアルカリ金属硫化物の原料として重合反応に再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィ

ドの製造方法が提供される。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

##### アルカリ金属硫化物

本発明で使用するアルカリ金属硫化物としては、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。これらのアルカリ金属硫化物は、通常、水和物として市販され、使用される。水和物としては、例えば、硫化ナトリウム9水塩 ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硫化ナトリウム5水塩 ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 等が挙げられる。アルカリ金属硫化物は、水性混合物として使用してもよい。また、アルカリ金属硫化物は、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、有機アミド溶媒中で *in situ* で調製することができる。アルカリ金属硫化物中に微量存在することがあるアルカリ金属水硫化物やアルカリ金属チオ硫酸塩と反応させるために、アルカリ金属水酸化物を併用して、これらの微量成分を除去ないしはアルカリ金属硫化物への変換を行うことができる。アルカリ金属硫化物の中

##### 【0016】ジハロ芳香族化合物

本発明で使用するジハロ芳香族化合物は、芳香環に直接結合した2個のハロゲン原子を有するジハロゲン化芳香族化合物である。ジハロ芳香族化合物の具体例としては、例えば、*o*-ジハロベンゼン、*m*-ジハロベンゼン、*p*-ジハロベンゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド、ジハロジフェニルケトン等が挙げられる。ここで、ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素の各原子を指し、同一ジハロ芳香族化合物において、2つのハロゲン原子は、同じでも異なってもよい。これらのジハロ芳香族化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。ジハロ芳香族化合物の使用量は、仕込みアルカリ金属硫化物1モルに対し、通常、0.9~1.5モル、好ましくは0.9~1.2モルである。

##### 【0017】分子量調節剤、分岐・架橋剤

生成PASの末端を形成させ、あるいは重合反応や分子量を調節する等のために、モノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することができる。分岐または架橋重合体を生成させるために、3個以上のハロゲン原子が結合したポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）、活性水素含有ハロゲン化芳

香族化合物、ハロゲン化芳香族ニトロ化合物等を併用することも可能である。分岐・架橋剤としてのポリハロ化合物として、好ましくはトリハロベンゼンが挙げられる。

##### 【0018】有機アミド溶媒

本発明では、重合反応及び硫化水素回収用の溶媒として、非プロトン性極性有機溶媒である有機アミド溶媒を用いる。重合工程で使用する有機アミド溶媒(a)は、高温でアルカリに対して安定なものが好ましい。有機アミド溶媒(a)の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；N-メチル-ε-カプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム化合物；N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと呼ぶ）、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン等のN-アルキルピロリドン化合物またはN-シクロアルキルピロリドン化合物；1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン等のN,N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物等が挙げられる。これらの有機アミド溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。これらの有機アミド溶媒の中でも、N-アルキルピロリドン化合物、N-シクロアルキルピロリドン化合物、N-アルキルカプロラクタム化合物、及びN,N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物が好ましく、特に、NMP、N-メチル-ε-カプロラクタム、及び1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノンが好ましく用いられる。本発明の重合反応に用いられる有機アミド溶媒(a)の使用量は、アルカリ金属硫化物1モル当たり、通常、0.1~10kgの範囲である。脱水工程で生成する硫化水素を吸収する有機アミド溶媒(b)としては、重合反応で使用するのと同じ有機アミド溶媒を用いることができる。硫化水素回収用の有機アミド溶媒(b)としては、N-アルキルピロリドン化合物、N-シクロアルキルピロリドン化合物、N-アルキルカプロラクタム化合物、及びN,N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物が好ましい。より具体的には、NMP、N-メチル-ε-カプロラクタム、及び1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノンが特に好ましい。

##### 【0019】重合助剤

本発明では、重合反応を促進させ、高重合度のPASを短時間で得るために、必要に応じて各種重合助剤を用いることができる。重合助剤の具体例としては、一般にPASの重合助剤として公知の有機スルホン酸金属塩、ハロゲン化リチウム、有機カルボン酸金属塩、リン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これらの中でも、有機カルボン酸金属塩が安価であるため、特に好ましい。重合助剤の使用量は、用いる化合物の種類により異なるが、仕込みアルカリ金属硫化物1モルに対し、通常、0.01

～10モルとなる範囲である。

#### 【0020】重合反応

本発明では、有機アミド溶媒（a）中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させることにより、PASを製造する。当該重合反応では、先ず、重合工程に先立ち、有機アミド溶媒（a）とアルカリ金属硫化物と水分を含む混合物を加熱脱水して、重合反応系の水分量を調節する（脱水工程）。脱水工程の後、当該脱水工程で得られた組成物とジハロ芳香族化合物とを混合し、有機アミド溶媒（a）中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを加熱して重合反応させる（重合工程）。

【0021】（脱水工程）脱水工程は、望ましくは不活性ガス雰囲気下、アルカリ金属硫化物を有機アミド溶媒中で加熱し、蒸留により水を反応系外へ分離することにより実施する。アルカリ金属硫化物は、通常、水和物または水性混合物として使用するため、重合反応に必要な量以上の水分を含有している。また、硫黄源としてアルカリ金属水硫化物を用いる場合は、等モル程度のアルカリ金属水酸化物を添加し、有機アミド溶媒中で両者を in situ で反応させてアルカリ金属硫化物に変換する。この変換反応では、水が副生する。脱水工程では、水和水（結晶水）や水媒体、副生水などからなる水分を必要量の範囲内になるまで脱水する。脱水工程では、重合反応系の共存水分量が、アルカリ金属硫化物1モルに対して、通常、0.3～5モル程度になるまで脱水する。脱水工程で水分量が少なくなり過ぎた場合は、重合工程の前に水を添加して所望の水分量に調節してもよい。

【0022】これらの原料の仕込みは、一般的には、常温から300℃、好ましくは常温から200℃の温度範囲内で行われる。原料の仕込み順序は、順不同でよく、さらには、脱水操作途中で各原料を追加してもかまわない。脱水工程に使用される溶媒としては、前記した有機アミド溶媒を用いる。この溶媒は、重合工程に使用される有機アミド溶媒（a）と同一であることが好ましく、NMPが特に好ましい。当該溶媒の使用量は、仕込みアルカリ金属硫化物1モル当たり、通常、0.1～10kgである。

【0023】脱水操作は、仕込み後の組成物を、通常、300℃以下、好ましくは60℃から280℃の温度範囲で、通常、15分間から24時間、好ましくは30分間～10時間、加熱して行われる。加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的な昇温方法、あるいは両方法の組み合わせがある。脱水工程は、バッチ式、連続式、または両方式の組み合わせ方式などにより行われる。脱水工程を行う装置は、後続する重合工程に用いられる反応缶あるいは反応槽と同じであっても、あるいは異なるものであってもよい。脱水工程では、通常、有機アミド溶媒（a）の一部が水と共に共沸して排

出される。水は、有機アミド溶媒（a）との共沸混合物としてか、あるいは蒸溜により有機アミド溶媒（a）と水とを分離して、水のみとして排出される。さらに、水または水と有機アミド溶媒（a）との共沸混合物と共に、硫化水素が排出される。

【0024】（硫化水素回収工程）脱水工程は、密閉系ではないため、加熱脱水処理中に原料のアルカリ金属硫化物から、水との反応により硫化水素が平衡的に解離して揮散する。本発明では、脱水工程で生成し、揮散する硫化水素を、脱水工程が行われている系外で有機アミド溶媒（b）により吸収させて回収する。硫化水素を吸収させる有機アミド溶媒（b）は、重合工程で使用する有機アミド溶媒（a）と同じものを用いることができる。前記したとおり、脱水工程では、通常、水または水と有機アミド溶媒（a）との共沸混合物が系外に排出される。揮散する硫化水素は、この水または共沸混合物と共に系外に排出される。そこで、揮散する硫化水素を回収するには、先ず、脱水工程での排出物を冷却して、主として水または水と有機アミド溶媒（a）との共沸混合物を含む溜出液と硫化水素ガスとに分離する。分離した硫化水素ガスを、脱水工程が行われている系外で、有機アミド溶媒（b）に吸収させて回収する。

【0025】有機アミド溶媒（b）の使用量は、硫化水素を吸収する温度と圧力によっても異なるが、揮散する硫化水素の全量を十分に吸収できる量以上であることが望ましい。一般的には、常温・常圧で硫化水素を吸収させる場合、揮散する硫化水素1モルに対し、通常、0.1～30kgである。吸収温度は、一般には、0～200℃、好ましくは10～150℃である。吸収圧力は、通常、常圧から1MPaであり、好ましくは常圧から0.5MPaの範囲内である。加圧する場合は、脱水蒸留塔から硫化水素吸収槽全体を加圧するシステム、あるいは吸収槽のみを加圧するシステムのいずれも使用可能である。硫化水素の吸収は、脱水工程操作中、連続的に行うことが好ましい。吸収槽は、硫化水素の有機アミド溶媒に対する吸収速度が速いため、循環ポンプ付き充填塔などの一般的なものでよく、液張り込み型やバブリング型等のものでも十分に使用可能である。吸収は、連続方式でもバッチ方式でもよい。

【0026】（回収硫化水素の再利用）本発明では、回収した硫化水素をアルカリ金属硫化物の原料として重合反応に再利用する。具体的には、硫化水素を吸収した有機アミド溶媒（b）溶液（すなわち、吸収液）を用いて再利用する。より具体的には、例えば、（1）吸収液を、脱水工程操作途中で当該脱水を行っている脱水装置にリサイクルする、（2）吸収液を、脱水工程終了時に当該脱水を行った脱水装置にリサイクルする、（3）吸収液を、後続の重合工程において、重合反応開始時または重合反応途中で、重合装置にリサイクルする、（4）吸収液を次バッチ以降の脱水工程または重合工程にリサ

イクルする、(5) 吸収液を新たな重合反応に再利用するなどの形態がある。

【0027】硫化水素は、反応系中にアルカリ金属硫化物が存在すると、アルカリ金属硫化物に変換される。したがって、回収した硫化水素をアルカリ金属硫化物の原料として重合反応に再利用する場合、アルカリ金属硫化物の共存量を適正な範囲内に調整する。また、回収した硫化水素を、脱水工程及び／または重合工程などの重合反応系にリサイクルして再利用すれば、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との反応モル比を正確に調整することができるため、熔融粘度のバラつきが少ない、品質の安定したPASを得ることができる。

【0028】(重合工程) 重合工程は、脱水工程終了後の組成物とジハロ芳香族化合物とを混合し、その混合物を加熱することにより行われる。混合物中には、リサイクルした硫化水素吸収液を含ませることができる。また、この混合物を調製する際に、有機アミド溶媒(a)量や共存水分量などの調整を行ってもよく、さらに、重合助剤その他の添加物を混合してもよい。脱水工程終了後に得られた組成物とジハロ芳香族化合物との混合は、通常、100～350℃、好ましくは120～330℃の温度範囲内で行われる。混合順序は、特に制限なく、両成分を部分的に少量ずつ、あるいは一時に添加することにより行われる。硫化水素吸収液の混合も適宜の順で行うことができる。

【0029】重合反応は、一般的に100～350℃、好ましくは、150～330℃で行われる。当該反応の加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的な昇温方法、あるいは両方法の組み合わせが用いられる。重合反応時間は、一般に10分間～72時間の範囲であり、望ましくは30分間～48時間である。当該工程に使用される有機アミド溶媒(a)は、重合工程中に存在する硫黄成分1モル当たり、通常、0.1～10kg、好ましくは0.15～1kgである。この範囲であれば、重合反応途中でその量を変化させてもかまわない。

【0030】重合反応開始時の共存水分量は、アルカリ金属硫化物1モルに対し、通常、0.3～5モルの範囲とすることが好ましい。ただし、低分子量ポリマーやオリゴマーを得たい場合、あるいは特別の重合方法を採用する場合などには、共存水分量をこの範囲外としてもよい。例えば、共存水分量を、アルカリ金属硫化物1モル当たり、0.1～15モル、好ましくは0.5～10モルの範囲内にすることができる。また、重合反応の途中で共存水分量を増加させたり、逆に、蒸留により減少させてもかまわない。

【0031】重合反応の途中で共存水分量を増加させる重合方法としては、例えば、アルカリ金属硫化物1モル当たり0.5～2.4モルの水が存在する状態で、180～235℃の温度で反応を行って、ジハロ芳香族化合物

物の転化率を50～98モル%とし、次いで、アルカリ金属硫化物1モル当たり2.5～7.0モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に、245～290℃の温度に昇温して反応を継続する方法(特公昭63-33775号公報)がある。

【0032】また、生成ポリマー中の副生食塩や不純物の含有量を低下させたり、ポリマーを粒状で回収する目的で、重合反応後期あるいは終了時に水を添加し、水分を増加させてもかまわない。本発明の重合工程には、その他公知の重合方法の多く、あるいはその変形方法を適用することができ、特に、特定の重合方法に限定されない。重合反応方式は、バッチ式、連続式、あるいは両方式の組み合わせでもよい。バッチ式重合では、重合サイクル時間を短縮する目的のために、2つ以上の反応缶を用いる方式を用いてもかまわない。

【0033】(後処理) 本発明の製造方法において、重合反応後の後処理は、常法によって行うことができる。例えば、重合反応の終了後、冷却した生成物スラリーをそのまま、あるいは水などで希釈してから、濾別し、水洗・濾過を繰り返して乾燥することにより、PASを回収することができる。生成物スラリーは、高温状態のままでポリマーを篩分してもよい。上記濾別・篩分後、PASを重合溶媒と同じ有機アミド溶媒やケトン類、アルコール類等の有機溶媒、高温水などで洗浄してもよい。生成PASを、酸や塩化アンモニウムのような塩で処理することもできる。

【0034】(生成ポリマー) 本発明の製造方法により得られるPASは、そのままあるいは酸化架橋させた後、単独で、もしくは所望により各種無機充填剤、繊維状充填剤、各種合成樹脂を配合し、種々の射出成形品やシート、フィルム、繊維、パイプ等の押出成形品に成形することができる。また、本発明の方法により、回収した硫化水素を重合反応系にリサイクルする場合には、得られるPASは、熔融粘度のロット間バラつきが少ないために、これらの加工を安定に行うことができ、得られる成形品も諸特性のバラつきの少ない物が得られる。PASとしてはポリフェニレンスルフィドが特に好ましい。

【0035】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、物性の測定方法は、次の通りである。

(1) 硫化水素ロス分

脱水工程における硫化水素ロス分(%)は、以下の式により算出する。

硫化水素ロス分 =  $[(A - B) / C] \times 100$

A = 揮散した硫黄成分(モル)

B = 再利用した硫黄成分(モル)

C = 仕込み硫黄成分(モル)

(2) ポリマー収率

仕込みの硫黄成分の全てがポリマーに転換したと仮定した重量（理論量）を基準として算出した。

### （３）溶融粘度

ポリマーの溶融粘度は、 $310^{\circ}\text{C}$ 、剪断速度 $1200/\text{s}$ で測定した。

#### 【0036】〔比較例１〕

脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行わない重合例

#### 比較例 1 a

20リットルオートクレーブ（反応缶）に、NMP 6, 000 gと46.20重量%の硫化ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）を含む硫化ナトリウム5水塩3, 800 gとを仕込み、窒素ガスで置換後、3.5時間かけて、攪拌しながら徐々に $200^{\circ}\text{C}$ まで昇温して、水1, 566 gとNMP 1, 079 gを溜出させた。この際、0.50モルの $\text{H}_2\text{S}$ が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 $\text{Na}_2\text{S}$ は、21.99モルとなった。 $\text{H}_2\text{S}$ 揮散分は、仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ の2.22モル%に相当した。上記脱水工程の後、21.99モルの有効 $\text{Na}_2\text{S}$ を含む反応缶を $150^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、p-ジクロロベンゼン（pDCB）3, 362 g〔pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.04（モル比）〕、NMP 3, 327 g、水133 g〔缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.50（モル比）〕、及び缶内の合計 $\text{NaOH}$ 量が有効 $\text{Na}_2\text{S}$ に対して5.00モル%となるように純度97%の $\text{NaOH}$ 4.1 gを加えた。なお、反応缶内には、 $\text{H}_2\text{S}$ が揮散することにより生成した $\text{NaOH}$ （1.00モル）が含まれている。

【0037】攪拌機を250rpmで攪拌しながら $220^{\circ}\text{C}$ で4.5時間反応させ（前段重合工程）、その後、攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら水447 gを圧入し〔缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =2.63（モル比）〕、 $255^{\circ}\text{C}$ に昇温して5.0時間反応させた（後段重合工程）。反応終了後、室温付近まで冷却してから、内容物を100メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分し、アセトン洗を2回、さらに水洗を3回行い、洗浄ポリマーを得た。この洗浄ポリマーを2%塩化アンモニウム水溶液に浸漬して、 $40^{\circ}\text{C}$ で40分処理した後、水洗した。粒状ポリマーは、 $105^{\circ}\text{C}$ で3時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーの収率は、85%で、溶融粘度は、 $51\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

#### 【0038】比較例 1 b

脱水工程の後、硫化ナトリウムの仕込み量を基準にして、pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比が1.04となるように、pDCBを3, 439 g加えたこと以外は、比較例1aと同じ操作により脱水及び重合を行った。この場合、脱水工程で仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ の2.22モル%に相当する $\text{H}_2\text{S}$ が揮散しているため、重合工程の開始時には、反応缶内の実質的なpDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比は、1.06（より精密には1.064）となってい

る。重合終了後、生成物を上記同様に処理して、粒状ポリマーを回収したところ、溶融粘度が $21\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。比較例1aと比較例1bとを対比すると、脱水工程の後に硫化水素の揮散量を正確に定量して、pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比を調整すれば、溶融粘度がほぼ目標値のポリマーを得ることができるが（比較例1a）、硫化水素の揮散量を定量せずに、硫化ナトリウムの仕込み量を基準にpDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比を設定すると、溶融粘度が大幅に小さいポリマーが得られる（比較例1b）。

#### 【0039】〔実施例１〕

脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行う重合例

#### 実施例 1 a

20リットルオートクレーブに、直径3cm、長さ90cm、10段から成るスニーダー管を装着し、さらに、スニーダー管上部に冷却管を接続して、ここで冷却された溜出液は、ゴム管（ライン）を通して3つ口フラスコ内に回収するようにした。3つ口フラスコには、冷却管とガスラインを設けた。3つ口フラスコからのガスラインをNMPを541 g張り込んだガス吸収缶（A）に接続し、このガス吸収缶（A）からのガスラインを10% $\text{NaOH}$ 水溶液を500 g張り込んだガス吸収缶（B）に接続し、そして、ガス吸収缶（B）を経たガスは最終的に大気中に放出するようにした。なお、この実験で、冷却管を備えた3つ口フラスコを用いている理由は、溜出液を加熱還流（リフラックス）すれば、溜出液中の硫化水素の含有量を低下させ、ガス吸収缶（A）への硫化水素の吸収量を増加させることができるからである。ただし、この実施例1aでは、溜出液の加熱還流は行わなかった。

【0040】この反応装置を用いて、20リットルオートクレーブに、97% $\text{NaOH}$ 30 gを加え、かつ、NMPを6, 000 gではなく5, 000 gを仕込んだこと以外は、比較例1aと同様に操作して、3.5時間かけて脱水を行った。脱水中、冷却管上部の温度がほぼ $100^{\circ}\text{C}$ であること、各ガス吸収缶に気泡が発生していること、及びNMPを張り込んだガス吸収缶（A）の溶液の色が無色透明から濃緑色そして黄色に変化することを確認した。3つ口フラスコに回収した溜出液には、水1, 454 g、及び $\text{H}_2\text{S}$ 0.1モル（全揮散 $\text{H}_2\text{S}$ の25%）が含まれていた（NMPは実質的に0 g）。NMPを張り込んだガス吸収缶（A）の溶液中には、 $\text{H}_2\text{S}$ 0.28モル（全揮散 $\text{H}_2\text{S}$ の75%）が含まれていた。 $\text{NaOH}$ 水溶液を張り込んだガス吸収缶（B）の溶液中には、 $\text{H}_2\text{S}$ が検出されなかった。

【0041】上記脱水工程の後、反応缶を $150^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、次いで、ガス吸収缶（A）内の $\text{H}_2\text{S}$ を吸収したNMP溶液の全量を反応缶内に戻した。反応缶内に存在する有効S分は、22.39モルとなった。したがっ



て、 $\text{H}_2\text{S}$ ロス分は、仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ に対して、0.44モル%である。反応缶内に戻された $\text{H}_2\text{S}$ は、反応缶内で $\text{NaOH}$ と反応して $\text{Na}_2\text{S}$ になるので、有効 $\text{Na}_2\text{S}$ は、22.39モルとなる。比較例1aと同様な組成になるように、pDCB3, 424g [pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.04 (モル比)]、NMP2, 857g、水18g [缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.50 (モル比)]、及び97% $\text{NaOH}$ 7.9gを加えた。缶内の合計 $\text{NaOH}$ 量( $\text{H}_2\text{S}$ が揮散することにより生成した $\text{NaOH}$ を含む)は、有効 $\text{Na}_2\text{S}$ に対して5.00モル%となる。なお、反応缶内の合計水量の中には、 $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{NaOH}$ との反応により生成した水が含まれている。攪拌機を250rpmで攪拌しながら220℃で4.5時間反応させ(前段重合工程)、その後、攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら水456gを圧入し[缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =2.63 (モル比)]、255℃に昇温して5.0時間反応させた(後段重合工程)。以下、比較例1aと同様に処理を行い、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、91%で、溶融粘度は、41Pa・sであった。

#### 【0042】実施例1b

脱水工程の後、硫化ナトリウムの仕込み量を基準にして、pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ 実施例1aと同じ操作により脱水及び重合を行った。この場合、脱水工程で揮散した $\text{H}_2\text{S}$ を回収してリサイクルしているため、仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ の0.44モル%に相当する $\text{H}_2\text{S}$ がロスしているだけである。したがって、重合工程の開始時には、反応缶内の実質的なpDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比は、1.04(より精密には1.045)となっている。重合終了後、生成物を上記同様に処理して、粒状ポリマーを回収したところ、溶融粘度が38Pa・sであった。したがって、本発明の方法に従って、脱水工程で揮散した硫化水素を回収して重合反応系にリサイクルすれば、脱水工程時に硫化水素の揮散量を正確に定量しなくても、溶融粘度が目標値に近いポリマーを得ることができる。

#### 【0043】[実施例2]

#### 脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行う重合例

ガス吸収缶(A)の代わりに、ラシヒリングを充填した循環式充填塔を $\text{H}_2\text{S}$ を吸収するためのガス吸収塔

(C)として用いたこと以外は、実施例1と同じ装置を用いた。ガス吸収塔(C)は、直径2cm、長さ40cmで、充填物の総面積は0.117m<sup>2</sup>であった。ガス吸収用NMPは、1,346g用い、一般的なポンプにより5.8L/hで循環した。この反応装置を用いて、20リットルオートクレーブに、97% $\text{NaOH}$ 30gを加え、かつ、NMPを6,000gではなく4,600gを仕込んだこと以外は、比較例1aと同様に操作して、3.5時間かけて脱水を行った。3つ口フラスコに回収した溜出液には、水1,459g、及び $\text{H}_2\text{S}$

0.07モル(全揮散 $\text{H}_2\text{S}$ の17%)が含まれていた(NMPは実質的に0g)。また、ガス吸収塔(C)のガス吸収液中には、 $\text{H}_2\text{S}$ 0.34モル(全揮散 $\text{H}_2\text{S}$ の83%)が含まれていた。 $\text{NaOH}$ 水溶液を張り込んだガス吸収缶(B)の溶液中には、 $\text{H}_2\text{S}$ は検出されなかった。

【0044】上記脱水工程の後、反応缶を150℃まで冷却し、次いで、ガス吸収塔(C)内の $\text{H}_2\text{S}$ を吸収したNMP溶液の全量を反応缶内に戻した。反応缶内に存在する有効S分は、22.42モルとなった。したがって、 $\text{H}_2\text{S}$ ロス分は、仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ に対して0.31モル%である。反応缶内に戻された $\text{H}_2\text{S}$ は、反応缶内で $\text{NaOH}$ と反応して $\text{Na}_2\text{S}$ になるので、有効 $\text{Na}_2\text{S}$ は、22.42モルとなる。比較例1と同様な組成になるように、pDCB3, 424g [pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.04 (モル比)]、NMP2, 462g、水23g [缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.50 (モル比)]、及び97% $\text{NaOH}$ 10.2gを加えた。缶内の合計 $\text{NaOH}$ 量は、有効 $\text{Na}_2\text{S}$ に対し5.00モル%となる。

【0045】攪拌機を250rpmで攪拌しながら220℃で4.5時間反応させ(前段重合工程)、その後、攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら水456gを圧入し[缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =2.63 (モル比)]、255℃に昇温して5.0時間反応させた(後段重合工程)。以下、比較例1aと同様に処理を行い、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、88%で、溶融粘度は、47Pa・sであった。したがって、実施例1aに対して、硫化水素の吸収方法を変更しても、収率及び生成ポリマーの溶融粘度がほぼ同等であることが分かる。

#### 【0046】[比較例2]

#### 脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行わない重合例

#### 比較例2a

46.14重量%の $\text{Na}_2\text{S}$ を含む硫化ナトリウム5水塩3,600gとNMP6,000gを反応缶に仕込み、かつ、脱水時間を4.0時間としたこと以外は、比較例1と同様にして、脱水工程を行ったところ、水1,440g、NMP1,074g、及び0.45モルの $\text{H}_2\text{S}$ が溜出した。缶内の有効 $\text{Na}_2\text{S}$ は、20.83モルとなった。したがって、 $\text{H}_2\text{S}$ ロス分は、仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ に対して2.11モル%である。上記脱水工程の後、20.83モルの有効 $\text{Na}_2\text{S}$ を含む反応缶を150℃まで冷却し、次いで、pDCB3, 124g [pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.02 (モル比)]、NMP3,407g、水78g [缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.50 (モル比)]、及び缶内の合計 $\text{NaOH}$ 量が有効 $\text{Na}_2\text{S}$ に対して5.00モル%となるように純度97%の $\text{NaOH}$ 5.8gを加えた。なお、反応缶内には、 $\text{H}_2\text{S}$

が揮散することにより生成したNaOH（0.90モル）が含まれている。

【0047】攪拌機を250rpmで攪拌しながら220℃で4.5時間反応させ（前段重合工程）、その後、攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら水48gを圧入し〔缶内の合計水量/Na<sub>2</sub>S=2.79（モル比）〕、255℃に昇温して5.0時間反応させた（後段重合工程）。反応終了後、比較例1aと同様にして生成物を処理して、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、87%で、溶融粘度は、107Pa・sであった。

#### 【0048】比較例2b

この比較例2bでは、比較例2aと比較して、脱水条件の変更が生成ポリマーの収率及び物性を変化させる例を示す。脱水時間を4.0時間から2.5時間に変更したこと以外は、比較例2aと同様にして脱水工程を行ったところ、水1.475g、NMP1.156g、及び0.37モルのH<sub>2</sub>Sが溜出した。缶内の有効Na<sub>2</sub>Sは、20.91モルとなった。したがって、H<sub>2</sub>Sロス分は、仕込みNa<sub>2</sub>Sに対して1.74モル%である。上記脱水工程の後、反応缶を150℃まで冷却し、次いで、缶内の有効Na<sub>2</sub>S量を見直し、比較例2aと全く同重量のpDCB3、124g、NMP3、407g、水78g、97%NaOH5.8gを加え、その後の重合反応も比較例2aと同様に行った。反応終了後、比較例2aと同様にして生成物を処理して、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、85%で、溶融粘度は、121Pa・sであった。比較例2aと比較例2bとの対比結果は、脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行わない場合には、僅かの反応条件の差異によって、生成ポリマーの溶融粘度が大幅に変動することを示している。

#### 【0049】【実施例3】

#### 脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行う重合例

##### 実施例3a

46.14重量%のNa<sub>2</sub>Sを含む硫化ナトリウム5水塩3.600gとNMP4.100gを使用し、かつ、97%NaOHを30g加え、さらに、脱水時間を4.0時間にしたこと以外は、実施例1aと同様にして脱水工程を行った。3つ口フラスコに回収した溜出液には、水1.397g、及びH<sub>2</sub>S0.1モル（全溜出H<sub>2</sub>Sの26%）が含まれていた（NMPは実質的に0g）。また、NMP503gを張り込んだガス吸収缶（A）の溶液中には、H<sub>2</sub>S0.29モル（全溜出H<sub>2</sub>Sの74%）が含まれていた。NaOH水溶液を張り込んだガス吸収缶（B）の溶液中には、H<sub>2</sub>Sが検出されなかった。

【0050】上記脱水工程の後、反応缶を150℃まで冷却し、次いで、ガス吸収缶（A）内のH<sub>2</sub>Sを吸収したNMP溶液の全量を反応缶内に戻した。反応缶内に存

在する有効S分は、21.18モルとなった。したがって、H<sub>2</sub>Sロス分は、仕込みNa<sub>2</sub>Sに対して、0.47モル%である。反応缶内に戻されたH<sub>2</sub>Sは、缶内でNaOHと反応してNa<sub>2</sub>Sになるので、有効Na<sub>2</sub>Sは、21.18モルとなる。比較例2aと同様な組成になるように、pDCB3、177g〔pDCB/Na<sub>2</sub>S=1.02（モル比）〕、NMP3、870g、水34g〔缶内の合計水量/Na<sub>2</sub>S=1.50（モル比）〕、及び97%NaOH5.4gを加えた。缶内の合計NaOH量は、有効Na<sub>2</sub>Sに対して5.10モル%となる。

【0051】攪拌機を250rpmで攪拌しながら220℃で4.5時間反応させ（前段重合工程）、その後、攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら水496gを圧入し〔缶内の合計水量/Na<sub>2</sub>S=2.80（モル比）〕、255℃に昇温して5.0時間反応させた（後段重合工程）。以下、比較例2aと同様に処理を行い、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、91%で、溶融粘度は、114Pa・sであった。

#### 【0052】実施例3b

この実施例3bは、実施例3aと比較して、脱水条件を変更しても生成ポリマーの収率及び物性が大きく変化しない例を示す。脱水時間を2.5時間にしたこと以外は、実施例3aと同様にして脱水工程を行ったところ、3つ口フラスコに回収した溜出液には、水1.405g、及びH<sub>2</sub>S0.095モル（全溜出H<sub>2</sub>Sの25%）が含まれていた（NMPは実質的に0g）。NMP503gを張り込んだガス吸収缶（A）の溶液中には、H<sub>2</sub>S0.29モル（全溜出H<sub>2</sub>Sの75%）が含まれていた。NaOH水溶液を張り込んだガス吸収缶（B）の溶液中には、H<sub>2</sub>Sが検出されなかった。

【0053】上記脱水工程の後、反応缶を150℃まで冷却し、次いで、ガス吸収缶（A）内のH<sub>2</sub>Sを吸収したNMP溶液の全量を反応缶内に戻した。反応缶内に存在する有効S分は、21.19モルとなった。したがって、H<sub>2</sub>Sロス分は、仕込みNa<sub>2</sub>Sに対して、0.45モル%である。反応缶内に戻されたH<sub>2</sub>Sは、缶内でNaOHと反応してNa<sub>2</sub>Sになるので、有効Na<sub>2</sub>Sは、21.19モルとなる。缶内の有効Na<sub>2</sub>S量を見直し、実施例3aと全く同重量のpDCB3、177g、NMP3、870g、水34g、及び97%NaOH5.4gを加え、その後の重合反応も実施例3aと同様に行った。反応終了後、実施例3aと同様にして生成物を処理して、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、90%で、溶融粘度は、117Pa・sであった。実施例3aと実施例3bとの対比結果は、脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行った場合には、脱水条件の差異によって生成ポリマーの収率及び溶融粘度があまり変動しないことを示している。

#### 【0054】【比較例3】

## 脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行わない 重合例

### 比較例 3 a

4 6. 15重量%の $\text{Na}_2\text{S}$ を含む硫化ナトリウム5水塩3,600gとNMP6,700gを使用し、かつ、97% $\text{NaOH}$ を20g加えたこと以外は、比較例1aと同様にして、脱水工程を行ったところ、水1,442g、NMP1,074g、及び0.48モルの $\text{H}_2\text{S}$ が溜出した。缶内の有効 $\text{Na}_2\text{S}$ は、20.81モルであり、 $\text{H}_2\text{S}$ ロス分は、仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ に対して2.25モル%である。上記脱水工程の後、20.81モルの有効 $\text{Na}_2\text{S}$ を含む反応缶を150℃まで冷却し、次いで、pDCB3,089g〔pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.01（モル比）〕、NMP2,697g、水83g〔缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.50（モル比）〕、及び97% $\text{NaOH}$ 4.8gを加えた。缶内の合計 $\text{NaOH}$ 量は、有効 $\text{Na}_2\text{S}$ に対して7.50モル%となる。攪拌機を250rpmで攪拌しながら220℃から260℃まで1.5時間かけて連続的に昇温して反応させ（前段重合工程）、その後、攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら水487gを圧入し〔缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =2.80（モル比）〕、260℃に昇温して5.0時間反応させた（後段重合工程）。反応終了後、比較例1aと同様にして生成物を処理して、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、83%で、熔融粘度は、216Pa・sであった。

### 【0055】比較例 3 b

脱水工程の後、硫化ナトリウムの仕込み量を基準にして、pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比が1.01となるように、pDCBを3,160g加えたこと以外は、比較例3aと同じ操作により脱水及び重合を行った。この場合、脱水工程で仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ の2.25モル%に相当する $\text{H}_2\text{S}$ が揮散しているため、重合工程の開始時には、反応缶内の実質的なpDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比は、1.03（より精密には1.033）となっている。重合終了後、生成物を上記同様に処理して、粒状ポリマーを回収したところ、熔融粘度が108Pa・sであった。比較例3aと比較例3bとを対比すると、脱水工程の後に硫化水素の揮散量を正確に定量して、pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比を調整すれば、熔融粘度がほぼ目標値のポリマーを得ることができるが（比較例3a）、硫化水素の揮散量を定量せずに、硫化ナトリウムの仕込み量を基準にpDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比を設定すると、熔融粘度が大幅に小さいポリマーが得られる（比較例3b）。

### 【0056】〔実施例 4〕

## 脱水工程中に揮散した硫化水素のリサイクルを行う重合例

### 実施例 4 a

4 6. 15重量%の $\text{Na}_2\text{S}$ を含む硫化ナトリウム5水

塩3,600gとNMP4,400gを使用し、かつ、97% $\text{NaOH}$ を50g加えたこと以外は、実施例1aと同様にして脱水工程を行った。3つ口フラスコに回収した溜出液には、水1,375g、及び $\text{H}_2\text{S}$ 0.11モル（全溜出 $\text{H}_2\text{S}$ の24%）が含まれていた（NMPは実質的に0g）。NMP807gを張り込んだガス吸収缶（A）の溶液中には、 $\text{H}_2\text{S}$ 0.34モル（全溜出 $\text{H}_2\text{S}$ の76%）が含まれていた。 $\text{NaOH}$ 水溶液を張り込んだガス吸収缶（B）の溶液中には、 $\text{H}_2\text{S}$ が検出されなかった。

【0057】上記脱水工程の後、反応缶を150℃まで冷却し、次いで、ガス吸収缶（A）内の $\text{H}_2\text{S}$ を吸収したNMP溶液の全量を反応缶内に戻した。反応缶内に存在する有効S分は、21.18モルとなった。したがって、 $\text{H}_2\text{S}$ ロス分は、仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ に対して、0.52モル%である。反応缶内に戻された $\text{H}_2\text{S}$ は、缶内で $\text{NaOH}$ と反応して $\text{Na}_2\text{S}$ になるので、有効 $\text{Na}_2\text{S}$ は、21.18モルとなる。比較例3aと同一重合反応組成にするように、pDCB3,144g〔pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.01（モル比）〕、NMP3,264g、水12g〔缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =1.50（モル比）〕、及び97% $\text{NaOH}$ 6.4gを加えた。缶内の合計 $\text{NaOH}$ 量は、有効 $\text{Na}_2\text{S}$ に対して7.50モル%となる。攪拌機を250rpmで攪拌しながら220℃から260℃まで1.5時間かけて連続的に昇温して反応させ（前段重合工程）、その後、攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら水496gを圧入し〔缶内の合計水量/ $\text{Na}_2\text{S}$ =2.80（モル比）〕、260℃に昇温して5.0時間反応させた（後段重合工程）。反応終了後、比較例3aと同様にして生成物を処理して、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、86%で、熔融粘度は、195Pa・sであった。

### 【0058】実施例 4 b

脱水工程の後、硫化ナトリウムの仕込み量を基準にして、pDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比が1.01となるように、pDCBを3,160g加えたこと以外は、実施例4aと同じ操作により脱水及び重合を行った。この場合、脱水工程で揮散した $\text{H}_2\text{S}$ を回収してリサイクルしているため、仕込み $\text{Na}_2\text{S}$ の0.52モル%に相当する $\text{H}_2\text{S}$ がロスしているだけである。したがって、重合工程の開始時には、反応缶内の実質的なpDCB/ $\text{Na}_2\text{S}$ のモル比は、1.02（より精密には1.015）となっている。重合終了後、生成物を上記同様に処理して、粒状ポリマーを回収したところ、熔融粘度が183Pa・sであった。したがって、本発明の方法に従って、脱水工程で揮散した硫化水素を回収して重合反応系にリサイクルすれば、脱水工程時に硫化水素の揮散量を正確に定量しなくても、熔融粘度が目標値に近いポリマーを得ることができる。

### 【0059】〔実施例 5〕

NMPに吸収させたH<sub>2</sub>Sのみを硫黄源とした重合例

46. 14重量%のNa<sub>2</sub>Sを含む硫化ナトリウム5水塩3,800gとNMP4,000gとを使用したこと以外は、実施例1aと同様にして脱水工程を行った。その結果、418gのNMPを張り込んだガス吸収缶

(A)の溶液中には、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50モルが含まれていた。なお、H<sub>2</sub>このガス吸収液を1リットルのオートクレーブに仕込み、次いで、NaOHを42.8g(1.04モル)と、pDCB76.44g(0.52モル)とを加えた。缶内には、H<sub>2</sub>SとNaOHとの反応により生成する水が含まれるため、缶内の合計水量/Na<sub>2</sub>S=2.00(モル比)となる。攪拌機を250rpm

で攪拌しながら220℃で4.5時間反応させ(前段重合工程)、その後、攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら水31gを圧入し〔缶内の合計水量/Na<sub>2</sub>S=5.44(モル比)〕、255℃に昇温して5.0時間反応させた(後段重合工程)。反応終了後、比較例1aと同様に生成物を処理して、粒状ポリマーを回収した。粒状ポリマーの収率は、86%で、熔融粘度は、136Pa・sであった。これらの反応条件及び結果を一括して表1に示す。

【0060】

【表1】

	H <sub>2</sub> S wt分 (%)	前段重合						後段重合			ポリマー	
		Na <sub>2</sub> S/NMP (t/t/kg)	pDCB/Na <sub>2</sub> S (t/t/t)	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> S (t/t/t)	NaOH/Na <sub>2</sub> S (t/t%)	温度 (℃)	時間 (hr)	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> S (t/t/t)	温度 (℃)	時間 (hr)	収率 (%)	熔融 粘度 (Pa·s)
比較例1a	2.22	2.67	1.04	1.50	5.00	220	4.5	2.63	255	5.0	85	51
比較例1b	2.22	2.67	1.06	1.50	5.00	220	4.5	2.63	255	5.0	82	21
実施例1a	0.44	2.67	1.04	1.50	5.00	220	4.5	2.63	255	5.0	91	41
実施例1b	0.44	2.67	1.04	1.50	5.00	220	4.5	2.63	255	5.0	92	38
実施例2	0.31	2.67	1.04	1.50	5.00	220	4.5	2.63	255	5.0	88	47
比較例2a	2.11	2.59	1.02	1.50	5.00	220	4.5	2.79	255	5.0	87	107
比較例2b	1.74	2.62	1.02	1.54	4.21	220	4.5	2.73	255	5.0	85	121
実施例3a	0.47	2.50	1.02	1.50	5.00	220	4.5	2.80	255	5.0	81	114
実施例3b	0.45	2.50	1.02	1.48	5.00	220	4.5	2.78	255	5.0	90	117
比較例3a	2.25	2.50	1.01	1.50	7.50	220~ 280	1.5	2.84	280	5.0	83	216
比較例3b	2.25	2.50	1.03	1.50	7.50	220~ 280	1.5	2.80	260	5.0	85	108
実施例4a	0.52	2.50	1.01	1.50	7.50	220~ 280	1.5	2.80	260	5.0	86	195
実施例4b	0.52	2.50	1.02	1.50	7.50	220~ 280	1.5	2.80	260	5.0	87	183
実施例5	2.23	1.20	1.04	2.00	7.60	220	4.5	5.44	255	5.0	86	136

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、脱水工程で揮散する硫

化水素を有機アミド溶媒に吸収させて回収し、これを重合反応に再利用するため、脱水工程の負荷を増大させる



21

ことなく、原料のロスを減少させ、硫化水素の揮散による環境汚染を防止することができる。また、回収した硫化水素を重合反応系にリサイクルして再利用すれば、溶



(12)

特開平9-286861

22

融粘度の変動が少なく、品質の安定したP A Sを製造することができる。

10

20

30

40

50